Aus dem Organ. Chemischen Institut
der Technischen Hochschule Breslau.

Zur Kenntnis der Propiolsäure.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich Wilhelms-Universität
zu Breslau

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Walter Voss
aus Berlin.

Promotion: 18. März 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11.

Referent: Professor Dr. Biltz.

Rigorosum: 11. Februar 1925.

Zur Darstellung der **Propiolsäure** HC ⋮ C · C O_2 H in größeren Mengen wurde ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Umsetzung von Kohlendioxyd mit Mono-natrium-acetylen beruht.

$$HC \vdots C\,Na + CO_2 = HC \vdots C \cdot CO_2\,Na$$

Es sind die Ursachen festgestellt worden, auf welche die bei dieser Umsetzung auftretenden heftigen Explosionen zurückzuführen sind. In geeigneter Vermischung des Acetylennatriums mit indifferenten Verdünnungsmitteln und Einwirkung des Kohlendioxyds unter hohem Druck sind Mittel und Wege gefunden worden, um die Umsetzung in die Hand zu bekommen und sie mit genügender Ausbeute durchzuführen.

Ausgehend von der Propiolsäure ist das noch unbekannte Anhydrid der Säure $[HC \vdots C \cdot CO]_2\,O$ und von diesem aus das Anilid $HC \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6\,H_5$ und Phenetidid $HC \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6\,H_4 \cdot OC_2\,H_5$ erhalten worden. Es wurde ferner festgestellt, daß ein Chlorid sich nicht erhalten läßt, sondern daß immer an seiner Stelle das Anhydrid entsteht.

Die in der Literatur beschriebene Reduktion des Propiolsäure-aethylesters an der Carbonylgruppe unter Erhaltung der dreifachen Bindung, sind nachgeprüft worden; die für diese Reduktion offenbar notwendigen Bedingungen konnten aber trotz zahlreicher Versuche nicht wieder aufgefunden werden; die Reduktion setzte stets an der dreifachen Bindung ein. Im Zusammenhange damit wurde die Darstellung des Propargyl-aethyl-aethers $HC \vdots C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2\,H_5$ aus Tribromhydrin verbessert und der Aether durch Überführung in die unbekannte zugehörige Karbonsäure $H_5\,C_2\,O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CO_2\,H$ charakterisiert.

An neuen Additionsreaktionen an der dreifachen Bindung der Propiolsäure ist einmal eine merkwürdige Anlagerung von Alkohol aufgefunden worden, die nur bei der Veresterung der Säure mit Hilfe von Kupfersulfat beobachtet wurde.

$HC \vdots C \cdot CO_2H + 3\,C_2H_5OH = [C_2H_5O]_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + H_2O$. Die Konstitution dieses Diaethoxy-propion-säureesters wurde durch seine Darstellung auf anderem Wege sicher gestellt. Ferner ist seine Umsetzung mit Anilin, Diaethylamin und Piperidin untersucht worden, die nicht zu einer Bildung der entsprechenden Säureamide $HC \vdots C \cdot CO \cdot NHR$, sondern nur zu einer Addition an die dreifache Bindung unter Bildung von substituierten β-Amino-acrylsäureestern $RN \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$ führt. Versuche zu einer glatten Polymerisation der Säure zu Trimesinsäure blieben erfolglos.

Die von v. Baeyer beschriebene Oxydation der Propiolsäure zur Diacetylendikarbonsäure wurde verbessert und in ihren Bedingungen genau festgelegt.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.